

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-298206

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

C08C 19/20

C08L 9/10

C08L 15/00

C08L 47/00

(21)Application number : 09-124673

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : BESSHO KEIICHI
ONOE KOICHI
KANAMORI TARO
ISHIKAWA KATSUHIRO

(54) BINDER RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to disperse various organic and inorganic fillers in high concentration and improve the bonding of fillers and the tight adhesion to base materials by using as the principal constituent an emulsion of a sulfonated diene (co)polymer in water.

SOLUTION: A diene monomer in an amount of at least 0.5 wt.%, preferably at least 1 wt.%, especially at least 5 wt.%, and other monomer are (co) polymerized in the presence of a radical polymerization initiator or anionic polymerization initiator, if necessary in a solvent, at -100 to 150° C to give a diene (co)polymer having a weight-average molecular weight in terms of polystyrene of 3,000 to 1,000,000. 1 mol of the diene units in the (co)polymer is reacted with a sulfonating agent in an amount of 0.005-1.5 mol in terms of sulfuric anhydride at -70 to +200° C to give a sulfonated diene (co)polymer, which is reacted with a basic compound in a concentration of 1-70 wt.% at -30 to 150° C for 0.1-24 hr and then emulsified in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298206

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

C 0 8 C 19/20

C 0 8 C 19/20

C 0 8 L 9/10

C 0 8 L 9/10

15/00

15/00

47/00

47/00

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-124673

(22)出願日 平成9年(1997)4月30日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 別所 啓一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 尾上 浩一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 金森 太郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バインダー樹脂

(57)【要約】

【課題】 種々の有機質、無機質フィラーを高濃度で分散可能であり、フィラーの結着性に優れかつ、種々基材に対する密着性の優れた水系高分子バインダー樹脂を提供すること。

【解決手段】 ジエン系(共)重合体のスルホン化物を水で乳化して得られるエマルジョを主成分とするバインダー樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系（共）重合体のスルホン化物を水で乳化して得られるエマルジョンを主成分とするバインダー樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性を有する有機質フィラーおよび/または無機質フィラー用のバインダー樹脂に関するものであり、特に、水で乳化して得られるエマルジョンを主成分とする水系高分子バインダー樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】有機質あるいは無機質フィラーをプラスチックあるいはゴムといった高分子に充填し、幅広く各種製品に応用することが検討されている。フィラーは、高分子の力学的性質あるいは熱的性質の改良、磁氣的、電気的特性、光学的特性、制振性、遮音性、吸湿性、吸油性、放射線吸収性などの種々の機能の付与などに優れた特徴を持つが、反面、フィラー単独ではフィルム化、シート化などの加工性、成形性が悪く、そのため、高分子系バインダー樹脂との混合系で使用される場合が多い。

【0003】具体的には、高分子系バインダー樹脂は、磁性塗料、導電性樹脂、光拡散フィルム、摩擦材、摺動材、研磨物品、抗菌性樹脂などの材料に広く応用されている。高分子系バインダー樹脂としては、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ジエン系ポリマーなどが知られている。

【0004】一般に、高分子系バインダー樹脂としての基本性能は、例えば、フィラーを高分散あるいは高充填すること、フィラーの結着性を向上させること、基材に対する密着性を向上させることなどが挙げられる。また、水系のバインダー樹脂としては、スチレン-ブタジエン系ゴムエマルジョン、アクリル樹脂エマルジョンなどの乳化重合から得られるエマルジョン、あるいはポリウレタン、ポリエステルなどのエマルジョンなどが、一般に知られている。しかしながら、これらの水系の高分子バインダー樹脂は、上記基本性能を必ずしも満足できるものではなく、さらに特性の向上が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、種々の有機質、無機質フィラーを高濃度で分散可能であり、フィラーの結着性に優れかつ、種々基材に対する密着性の優れた水系の高分子バインダー樹脂を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジエン系（共）重合体のスルホン化物を水で乳化して得られるエ

マルジョン（以下「ジエン系（共）重合体スルホン化物エマルジョン」または「スルホン化物エマルジョン」ともいう）を主成分とするバインダー樹脂を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるジエン系（共）重合体のスルホン化物は、ジエンモノマーを必須成分とするジエン系（共）重合体（以下「ベースポリマー」ともいう）をスルホン化することによって得られる。ベースポリマーに使用されるジエンモノマーとしては、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ペンタジエン、イソブレン、1, 2-ヘキサジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ヘプタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 3-ヘプタジエン、2, 5-ヘプタジエン、3, 4-ヘプタジエン、3, 5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのほか、分岐した炭素数4~7の各種脂肪族あるいは脂環族ジエン類が挙げられ、1種単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。好ましくは1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエンである。

【0008】これらのジエンモノマー以外に、他のモノマーを併用することもできる。他のモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノあるいはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、（メタ）アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これら他のモノマーは、1種単独でまたは2種以上併用して用いることができる。これら他のモノマーを併用する場合には、ジエンモノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、特に好ましくは5重量%以上である。0.5重量%未満では、スルホン化して得られるスルホン化物中に導入されるスルホン酸（塩）基含量が低くなる場合があり好ましくない。

【0009】ベースポリマーは、ジエンモノマーおよび必要に応じて他のモノマーを、過酸化水素、ベンゾイル

パーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤、あるいはn-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、金属ナトリウムなどのアニオン重合開始剤の存在下、必要に応じて公知の溶剤を使用して、通常、-100~150℃、好ましくは0~130℃で、(共)重合を行うことにより得られる。

【0010】一方、ジエン系(共)重合体スルホン化物の前駆体であるベースポリマーの残存二重結合の一部を水添して使用することもできる。この場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば、特開平5-222115号公報に記載されているような触媒、方法が挙げられる。ベースポリマーを水添後、後述する方法でスルホン化することもできるが、該(共)重合体をスルホン化したのち、水添してもなら問題ない。

【0011】本発明に使用されるベースポリマーは、ランダム型でもAB型あるいはABA型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。好ましいベースポリマーとしては、例えば、イソブレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソブレン-スチレンランダム共重合体、イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、およびこれら(共)重合体の水添物、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられ、好ましくは芳香族モノマー-共役ジエンブロック共重合体である。

【0012】ジエンモノマーを必須成分とするベースポリマーあるいはその水添物のポリスチレン換算の重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは3,000~1,000,000、さらに好ましくは5,000~500,000、特に好ましくは10,000~400,000である。Mwが3,000未満であると、十分な引っ張り強度が得られず好ましくなく、一方、1,000,000を超えると、有機溶剤への十分な溶解性が得られず好ましくない。

【0013】本発明のジエン系(共)重合体スルホン化物は、上記ベースポリマーを、公知の方法、例えば日本科学会編集、新実験講座(14巻 III、1773頁)、あるいは、特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化して得られる。

【0014】すなわち、上記ベースポリマーは、該ポリマー中の二重結合部分をスルホン化剤を用いて、スルホン化することができる。このスルホン化の際、二重結合は開環して単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸(塩)と置換することになる。なお、他のモノマーを使用した場合には、二重結合部分がジエンユニット部分以外にも、芳香族ユニットがスルホン化されてもかまわない。この場合のスルホン化剤としては、好ましくは無水硫酸、無水硫酸と電子供与

性化合物との錯体のほか、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などが使用される。

【0015】ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

【0016】スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニット1モルに対して、通常、無水硫酸換算で0.005~1.5モル、好ましくは0.01~1.0モルであり、0.005モル未満では、目的とするスルホン化率のものが得られないため、種々の性能が発現できず、一方、1.5モルを超えると、未反応の無水硫酸が多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸塩を生じ、純度が低下するため好ましくない。

【0017】このスルホン化の際には、無水硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0018】このスルホン化の反応温度は、通常、-70~+200℃、好ましくは-30~+50℃であり、-70℃未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方、+200℃を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合があり好ましくない。かくて、ベースポリマーに無水硫酸などのスルホン化剤が結合した中間体(ベースポリマーのスルホン酸エステル、以下「中間体」という)が生成する。

【0019】本発明のジエン系(共)重合体スルホン化物は、この中間体に水または塩基性化合物を作用させることにより、二重結合は開環してスルホン酸(塩)が結合した単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸(塩)と置換することによって得られる。この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、

n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用するこ

とも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが好ましい。
【0020】塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは1.3モル以下であり、2モルを超えると、未反応アルカリが多く、製品の純度が低下し好ましくない。この中間体と塩基性化合物の反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。この有機溶媒としては、上記各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0021】塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは10~50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、-30~+150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは+50~+100℃で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、この反応時間は、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~5時間である。

【0022】以上のようなジエン系（共）重合体スルホン化物のスルホン酸（塩）基含量は、好ましくは0.1~2.5mmol/g、さらに好ましくは0.2~2mmol/g、特に好ましくは0.3~1.8mmol/gである。0.1mmol/g未満では、基材に対する密着性、フィラーの分散性などの性能が得られず好ましくなく、一方、2.5mmol/gを超えると、有機溶剤への溶解性が不十分となり好ましくない。

【0023】このような本発明のジエン系（共）重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルによってスルホン基の吸収より確認でき、これらの組成比は、元素分析などにより知ることができる。なお、本発明のジエン系（共）重合体スルホン化物は、共重合体の場合、

ジエンモノマー以外の他の単量体に基づく構成成分が導入されることにより、有機フィラー、無機フィラーへの吸着能力をコントロールできるとともに、基材への密着性が向上するといった効果が得られ、フィラーの高充填性、スラリーの安定性および長期信頼性が大幅に改善される。

【0024】本発明のバインダー樹脂は、上記ジエン系（共）重合体スルホン化物を水中で乳化させることにより得ることができる（以下、この乳化過程を「再乳化」ともいう）。再乳化は、上記スルホン化物あるいはスルホン化物の有機溶剤溶液を、水と攪拌・混合し、乳化させたのち、水を残したまま有機溶剤を除去することにより得られる。この再乳化は、一般的な方法が採用でき、上記スルホン化物の有機溶剤溶液中に攪拌しながら水を添加する方法、攪拌しながらスルホン化物の有機溶剤溶液を水中に添加する方法、水とスルホン化物の有機溶剤溶液を同時に添加して攪拌する方法など、特に制限はない。

【0025】ここで、再乳化に使用する有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤などが使用される。これら溶剤は、単独で使用しても、2種以上併用して使用してもなんら問題ない。

【0026】再乳化の際に用いられる上記有機溶剤の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、20~50重量部、さらに好ましくは50~200重量部である。20重量部未満では、安定な再乳化物が得られず、一方、500重量部を超えると、生産性が悪く問題となる。また、再乳化の際に用いられる水の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、50~100重量部、さらに好ましくは100~500重量部である。50重量部未満では、安定な再乳化物が得られず、一方、1000重量部を超えると、生産性が悪く問題となる。

【0027】なお、再乳化に際しては、界面活性剤を併用することもできる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテルなどの非イオン系界面活性剤、オレイン酸塩、ラウリン酸塩、ロジン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルピリジニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用するこ

混合して用いることもできる。上記界面活性剤は、スルホン化物の有機溶剤溶液中に溶解あるいは分散させて使用しても、水中に溶解あるいは分散させて使用してもかまわない。上記界面活性剤の使用量は、ジェン系（共）重合体スルホン化物100重量部に対し、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。15重量部を超えると、スルホン化物エマルジョン（再乳化物）から得られるコーティング膜の力学的強度、伸びなどが低下するので好ましくない。

【0028】また、系内のpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物、塩酸、硫酸などの無機酸を添加することもできる。また、少量であれば、水以外の有機溶剤などを併用することもできる。このようにして得られるスルホン化物の再乳化されたエマルジョンの粒径は、通常、10～1,000nm、好ましくは20～500nmである。また、得られるスルホン化物エマルジョンの固形分濃度は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%であり、これは、使用条件、保存条件などにより、適宜選択することができる。

【0029】本発明のバインダー樹脂は、このようにして得られる再乳化されたスルホン化物エマルジョンを主成分とし、各種有機質フィラーあるいは無機質フィラーなどと混合、分散して、バインダー組成物として使用される。有機質フィラーあるいは無機質フィラーとしては、剛性、引っ張り強さ、耐衝撃性、靱性、撓動性などの力学的性質を付与するもの、耐熱性、熱膨張性、熱線放射性などの熱的性質を付与するもの、導電性、絶縁性、圧電性、焦電性、誘電性、半導体性、磁性、電磁波吸収性、電磁波反射性などの電気、磁気的特性を付与するもの、光透過性、遮光性、光散乱性、光吸収性、フォトクロミック性、紫外線吸収性、赤外線吸収性、耐光性、抗菌性などの光学的性質を付与するもの、制振性、遮音性、吸湿性、吸ガス性、吸油性、放射線吸収性などを付与するものが使用できる。

【0030】上記有機質・無機質フィラーの具体例としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、木炭粉、炭素繊維、鉄、銀、銅、鉛、ニッケル、炭化ケイ素、酸化スズ、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモンフェライト、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸バリウム、チタン酸、ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、マイカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）粉、タルク、アスベスト、シリカビーズ、ガラス粉、ハイドロタルサイト、鉄フタロシアニン、シリカゲル、ゼオライト、セピオライト、ゾノライト、活性白土、ポリマービーズなどが挙げられる。

【0031】また、本発明の高分子エマルジョン系のバ

インダー樹脂と上記フィラーを混合する際に、溶媒として、水を使用することが好ましいが、必要に応じて、少量の上記有機溶剤を添加してもよい。

【0032】さらに、本発明のバインダー樹脂、フィラーを混合分散する方法は、特に制限はなく、攪拌機、サンドミル、ベントコンディショナー、ボールミルなど公知の方法が使用できる。また、これら混合物（バインダー組成物）は、ディップコート、スピンコート、バーコートなどの公知の方法により、目的とする被塗物（基材）上に塗布され、必要に応じて、適当な温度で水などの溶媒を蒸発させて使用することができる。

【0033】本発明の高分子エマルジョン系バインダー樹脂とフィラーの割合は、応用する用途によって各種違っており、一概に定義できないが、バインダー樹脂の使用量は、固形分換算で、フィラーに対して、通常、0.3～200重量%、好ましくは0.5～100重量%である。

【0034】また、本発明の高分子エマルジョン系のバインダー樹脂以外に、他のバインダー樹脂を併用することもできる。他のバインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、セルロース系樹脂、ポリオルガノシロキサン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの水系エマルジョン樹脂が挙げられる。

【0035】また、任意の添加剤として、公知の難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定化剤、離型剤、可塑剤、着色剤、滑剤、発泡剤なども併用することができる。

【0036】なお、本発明の高分子エマルジョン系のバインダー樹脂と各種フィラーなどの混合物（バインダー組成物）は、通常、ある種の基材に塗布されて使用されるが、その基材は特に制限はない。例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの高分子材料、アルミニウム、銅、ジュラルミンなどの非鉄金属、ステンレス、鉄などの鋼板、ガラス、木材、紙、石膏、アルミナ、無機質硬化体、織布あるいは不織布などの多孔質材料などが挙げられる。

【0037】本発明の高分子エマルジョン系のバインダー樹脂は、フィラーの高分散性、高充填性、および高結着性を有するため、バインダーとしての必要量が少なく済み、その分、フィラーを高充填できることが特徴であり、フィラーのもつ性能を充分発揮することができる。また、基材に対する高密着性を有するため、基材からの剥離などによる性能の低下がほとんどなく、各種特性の性能向上および長期間の使用にあたってその性能

を維持できるという特徴がある。さらには、フィラーと混合したスラリーの静置安定性が優れていることも特徴の一つである。

【0038】本発明の高分子エマルジョン系のバインダー樹脂とフィラーを組み合わせることにより、種々用途に適用可能である。例えば、一般塗料、回路基板用塗料、導電性材料、電池材料、電池電極材料、電磁波シールド材料、帯電防止塗料、面状発熱体、電気化学的反応電極板、電気接点材料、摩擦材、抗菌材料、摺動材、研磨材料、磁気記録媒体、感熱記録材料、エレクトロクロミック材料、光拡散フィルム、通信ケーブル用遮水材、遮光フィルム、遮音シート、プラスチック磁石、X線増感スクリーン、印刷インキ、農業粒剤、電子写真トナーなどの用途に有用である。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り、重量基準である。また、実施例における各種の測定、調製方法、評価は、下記方法により実施した。

【0040】重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準サンプルとしてポリスチレンを用いて測定した。

スルホン酸基の総含量

合成したスルホン化物の再乳化物(エマルジョン)を、80℃で一晩真空乾燥し、この乾燥物を、トルエン/イソプロピルアルコール(重量比=95/5)溶液に溶解し、溶解後、硫酸塩、水酸化物などの不溶物をフィルターで除去したのち、溶剤を除去してスルホン酸基含量測定サンプルを得た。サンプル中のイオウ含量を元素分析から求め、スルホン化物中のスルホン酸基の量を算出した。

【0041】バインダー樹脂とフィラーの混合方法

以下の配合処方で、バインダー樹脂、フィラー、水および直径4mmのSUSボール30gを500ccポリビン中に秤取り、ベントコンディショナーを用いて、30分間、分散・混合した。混合後、ナイロンメッシュでSUSボールを除去したのち、スラリー(バインダー組成物)を回収した。

【0042】配合処方1:

バインダー樹脂(固形分換算)	: 10g
カーボンブラック	: 90g
〔三菱化学(株)製、No. 10B〕	
水	: 200g

配合処方2:

バインダー樹脂(固形分換算)	: 20g
酸化鉄	: 80g
〔チタン工業(株)製、AX-1000〕	
水	: 100g

【0043】配合処方3:

バインダー樹脂(固形分換算)	: 20g
導電性酸化チタン	: 80g

〔チタン工業(株)製、EC-210〕

水	: 200g
---	--------

配合処方4:

バインダー樹脂(固形分換算)	: 20g
銅粉	: 80g

〔三井金属工業(株)製、MF-D2〕

10 水	: 200g
------	--------

【0044】スラリー(バインダー組成物)の塗布方法

上記スラリーを、各種基板上に3ミルのアブリケータを用いて、塗布した。塗布後、80℃で、1時間、乾燥後、試験サンプルとした。

スラリーの安定性

1週間、スラリーを静置し、フィラーの沈降状況およびスラリーの流動性を目視にて判断した。沈降、流動性ともに問題無い場合を○、沈降あるいは流動性のどちらか一つが不良の場合を△、沈降および流動性ともに不良の場合を×とした。

密着性

基材への密着性を基盤目粘着テープ(セロハンテープ使用)剥離試験で評価した。

表面光沢

塗膜表面の光沢をグロスメーター〔堀場製作所(株)製、IG-330〕にて測定した。

【0045】参考例(スルホン化物エマルジョンA~Eの調製)

①ガラス製反応容器に規定量のジオキサン(100g)を入れ、これに規定量の無水硫酸(スルホン化物エマルジョンA: 6.0g、同B: 11.0g、同C: 7.0g、同D: 11.0g、同E: 3.3g)を内温を25℃に保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

②表1に示すベースポリマー(100g)のシクロヘキサン溶液(濃度=25%)中に上記①で得られた錯体全量を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。これに、規定量の水酸化ナトリウム(スルホン化物エマルジョンA: 3.6g、同B: 6.6g、同C: 4.2g、同D: 6.6g、同E: 2.0g)水溶液およびメタノール(50g)を添加し、80℃で1時間攪拌した。攪拌後、減圧下で水(50g; 水酸化ナトリウム溶解用)および溶剤を留去してバインダー樹脂となるスルホン化物を得た。スルホン酸基の含量およびMwの測定結果を、表1に示す。

【0046】③上記②で合成したスルホン化物50g

を、テトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール〔(重量比)=90/10〕450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、内

温を50℃に保ち、この中に、上記スルホン化物溶液を攪拌しながら、1時間かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。その後、800gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化されたエマルジョンを得た。このエマルジョンの固形分濃度は、20%であった。このエマルジョンの粒径を表1に示す。

【0047】実施例1～5、比較例1～2

表1のエマルジョンをバインダー樹脂として用い、上記配合処方1に従って、各種のスラリー（バインダー組成物）を調製し、このスラリーを基材に塗布（乾燥目付＝15g/m²）して試験サンプルを作製し、評価した。結果を表2に示す。

【0048】実施例6～10、比較例3～4

表1のエマルジョンをバインダー樹脂として用い、上記配合処方2に従って、各種のスラリーを調製し、このスラリーを基材に塗布（乾燥目付＝15g/m²）して試験サンプルを作製し、評価した。結果を表3に示す。 *

*【0049】実施例11～15、比較例5～6

表1のエマルジョンをバインダー樹脂として用い、上記配合処方3に従って、各種のスラリーを調製し、このスラリーを基材に塗布（乾燥目付＝15g/m²）して試験サンプルを作製し、評価した。結果を表4に示す。

【0050】実施例16～20、比較例7～8

表1のエマルジョンをバインダー樹脂として用い、上記配合処方4に従って、各種のスラリーを調製し、このスラリーを基材に塗布（乾燥目付＝15g/m²）して試験サンプルを作製し、評価した。結果を表5に示す。なお、上記各比較例において用いた、バインダー樹脂R-1は、アクリル樹脂エマルジョン（日本合成ゴム（株）製、AE343）、バインダー樹脂R-2は、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の再乳化物（日本合成ゴム（株）製、SN-OX-2024）である。

【0051】

【表1】

スルホン化物エマルジョン名称	ベースポリマー		スルホン化物		再乳化エマルジョン粒径 (nm)
	組成 (モル比)	重量平均分子量	スルホン基含量 (mmol/g)	対イオン種	
A	イソプレン-スチレンランダム共重合体 (70/30)	80,000	0.7	Na	100
B	スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体 (15/70/15)	150,000	1.2	Na	95
C	ブタジエン-スチレンランダム共重合体 (50/50)	50,000	0.8	Na	90
D	イソプレン-スチレンランダム共重合体の水添物 (水添率=90%) (80/20)	100,000	1.2	Na	90
E	エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンランダム共重合体 (73/20/7)	200,000	0.4	Na	95

【0052】

【表2】

配合処方 1	バイン ダー樹 脂種類	スラリー 静置安定性	基材種類	基盤目 試験
実施例 1	A	○	ガラス板 銅板 アルミ板	100/100 100/100 100/100
実施例 2	B	○	ガラス板 銅板 アルミ板	100/100 100/100 100/100
実施例 3	C	○	ガラス板 銅板 アルミ板	100/100 100/100 100/100
実施例 4	D	○	ガラス板 銅板 アルミ板	100/100 100/100 100/100
実施例 5	E	○	ガラス板 銅板 アルミ板	100/100 100/100 100/100
比較例 1	R-1	×	ガラス板 銅板 アルミ板	70/100 60/100 60/100
比較例 2	R-2	×	ガラス板 銅板 アルミ板	50/100 50/100 60/100

【0053】

【表3】

配合処方 2	バイン ダー樹 脂種類	スラリー 静置安定性	基材種類	基盤目 試験	表面 光沢 (%)
実施例6	A	○	ガラス板	100/100	85
			銅板	100/100	85
			アルミ板	100/100	85
実施例7	B	○	ガラス板	100/100	80
			銅板	100/100	80
			アルミ板	100/100	80
実施例8	C	○	ガラス板	100/100	85
			銅板	100/100	85
			アルミ板	100/100	85
実施例9	D	○	ガラス板	100/100	85
			銅板	100/100	85
			アルミ板	100/100	85
実施例10	E	○	ガラス板	100/100	80
			銅板	100/100	80
			アルミ板	100/100	80
比較例3	R-1	△	ガラス板	90/100	50
			銅板	80/100	50
			アルミ板	60/100	50
比較例4	R-2	△	ガラス板	60/100	45
			銅板	60/100	45
			アルミ板	60/100	45

【0054】

【表4】

配合処方 3	バイン ダー樹 脂種類	スラリー 静置安定性	基材種類	基盤目 試験	表面 光沢 (%)
実施例11	A	○	ガラス板	100/100	80
			銅板	100/100	80
			アルミ板	100/100	80
実施例12	B	○	ガラス板	100/100	75
			銅板	100/100	75
			アルミ板	100/100	75
実施例13	C	○	ガラス板	100/100	85
			銅板	100/100	85
			アルミ板	100/100	85
実施例14	D	○	ガラス板	100/100	80
			銅板	100/100	80
			アルミ板	100/100	80
実施例15	E	○	ガラス板	100/100	80
			銅板	100/100	80
			アルミ板	100/100	80
比較例5	R-1	×	ガラス板	60/100	50
			銅板	60/100	50
			アルミ板	70/100	50
比較例6	R-2	×	ガラス板	50/100	40
			銅板	60/100	40
			アルミ板	50/100	40

【0055】

【表5】

配合処方 4	バイン ダー樹 脂種類	スラリー 静置安定性	基材種類	基盤目 試験	表面 光沢 (%)
実施例16	A	○	ガラス板	100/100	70
			銅板	100/100	70
			アルミ板	100/100	70
実施例17	B	○	ガラス板	100/100	75
			銅板	100/100	75
			アルミ板	100/100	75
実施例18	C	○	ガラス板	100/100	75
			銅板	100/100	75
			アルミ板	100/100	75
実施例19	D	○	ガラス板	100/100	70
			銅板	100/100	70
			アルミ板	100/100	70
実施例20	E	○	ガラス板	100/100	75
			銅板	100/100	75
			アルミ板	100/100	75
比較例7	R-1	△	ガラス板	70/100	55
			銅板	60/100	55
			アルミ板	70/100	55
比較例8	R-2	△	ガラス板	50/100	50
			銅板	60/100	50
			アルミ板	60/100	50

【0056】

【発明の効果】本発明の水系高分子バインダー樹脂は、有機系・無機系フィラーの高分散性、高充填性、および高結着性を有するため、バインダーとしての必要量が少なく済み、その分、フィラーを高充填できることが特徴であり、フィラーの持つ性能を充分発揮することができる。また、基材に対する高密着性を有するため、基材*

*からの剥離などによる性能の低下がほとんどなく、各種特性の性能向上および長期間の使用にあたって、その性能を維持することができるという特徴を有する。さらには、フィラーと混合したスラリーの静置安定性が優れていることも特徴の一つである。また、水系のため、環境上の問題もない。

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】参考例（スルホン化物エマルジョンA～Eの調製）

①ガラス製反応容器に規定量のジオキサン（100g）を入れ、これに規定量の無水硫酸（スルホン化物エマルジョンA：6.0g、同B：11.0g、同C：7.0g、同D：11.0g、同E：3.3g）を内温を25℃に保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジ

オキサン錯体を得た。

②表1に示すベースポリマー（100g）のシクロヘキサン溶液（濃度＝25%）中に上記①で得られた錯体全量を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。これに、規定量の水酸化ナトリウム（スルホン化物エマルジョンA：3.6g、同B：6.6g、同C：4.2g、同D：6.6g、同E：2.0g）を50gの水に溶解した水溶液およびメタノール（50g）を添加し、80℃で1時間攪拌した。攪拌後、減圧下で水および溶剤を留去してバインダー樹脂となるスルホン化物を得た。スルホン酸基の含量およびMwの測定結果を、表1に示す。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 克広
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内